

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-198466

(43)Date of publication of application : 24.07.2001

(51)Int.Cl. B01J 23/89
B01D 53/94
B01J 37/16

(21)Application number : 2000-010358 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

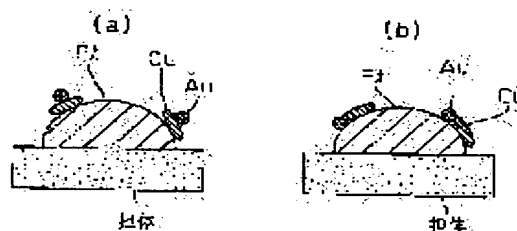
(22)Date of filing : 17.01.2000 (72)Inventor : MIYAKE KEIJI

(54) CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS AND ITS PRODUCTION METHOD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a catalyst for cleaning exhaust gas which has a good NO_x cleaning-up function even in a lean gas atmosphere and is excellent in durability and a method for producing the catalyst.

SOLUTION: In the catalyst for cleaning exhaust gas in which platinum particles, copper particles, and gold particles are supported on an inorganic oxide carrier, the copper particle and the gold particle are arranged to be adjacent on the platinum particle. The platinum particles are supported on the carrier, the copper particle are deposited by reduction, and then the gold particles are deposited by reduction.

図

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-198466

(P2001-198466A)

(43) 公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 23/89	Z A B	B 0 1 J 23/89	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		37/16	4 G 0 6 9
B 0 1 J 37/16		B 0 1 D 53/36	1 0 2 B
			1 0 2 H

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-10358 (P2000-10358)

(22) 出願日 平成12年1月17日 (2000.1.17)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 三宅 慶治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

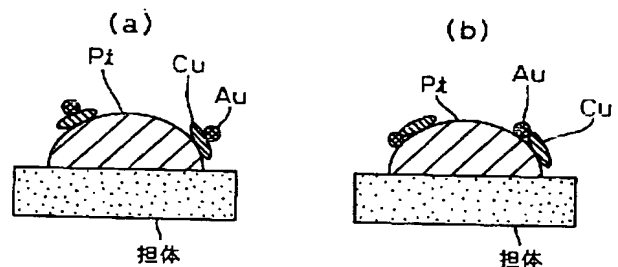
(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リーン雰囲気下において優れた NO_x 浄化性能を有し、かつ耐久性能にも優れる排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 無機酸化物担体上に、白金粒子、銅粒子、及び金粒子が担持された排気ガス浄化用触媒であって、前記白金粒子の上で、前記銅粒子と前記金粒子が隣接して存在することを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。また、無機酸化物担体上に白金粒子を担持し、銅粒子を還元析出させ、次いで、金粒子を還元析出させることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法である。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機酸化物担体上に、白金粒子、銅粒子、及び金粒子が担持された排気ガス浄化用触媒であって、前記白金粒子の上で、前記銅粒子と前記金粒子が隣接して存在することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 無機酸化物担体上に白金粒子を担持し、銅粒子を還元析出させ、次いで、金粒子を還元析出させることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒に関し、より詳しくは、リーン雰囲気下において優れた NO_x 浄化性能を有し、かつ耐熱性にも優れる排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球保護の観点より、排気規制と燃費規制が世界的に年々強化されつつある。燃費の向上策としては、リーン条件下で燃料を燃焼させるリーンバーンエンジンが有効であることが見出されているが、このようなリーンバーンエンジンから排出された排気ガスは、 O_2 と NO_x を比較的多量に含むため、従来の三元触媒等では NO_x の浄化性能が不足するという問題がある。

【0003】この問題を解決するため、本発明者らは、合金化により触媒活性を高めるといった着想に基づき、特開平10-216518号公報において合金触媒を提案している。さらに、かかる合金触媒を一層改良した触媒として、リーン条件下での金属粒子上の吸着酸素量を減らすことでリーン条件下での触媒金属粒子の NO_x 浄化性能を向上させるといった着想に基づき、特開平11-156193号公報において、触媒金属粒子の上に別な金属の相を積相させた触媒を提案している。

【0004】この積相構造を有する触媒によれば、触媒金属粒子と金属相の電子状態の違いから、触媒金属粒子と金属相の表面の電子状態が変化して NO_x 浄化性能が向上することが見出されている。ここで、「積相」とは、1つの金属粒子の一部の表面が、1つ以上の別な金属粒子によって被覆され、それらの接合領域を介してそれぞれの金属の相が存在する状態をいう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の積相構造を有する触媒では、例えば、800℃を上回る高温に長時間暴露されると積相構造が破壊され、触媒金属が偏在化することから、耐熱性が不足するといった問題がある。従って、本発明は、耐熱条件下でも積相構造を維持することができ、リーン雰囲気下において優れた NO_x 浄化性能を有する排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は、無機酸化物

担体上に、白金粒子、銅粒子、及び金粒子が担持された排気ガス浄化用触媒であって、前記白金粒子の上で、前記銅粒子と前記金粒子が隣接して存在することを特徴とする排気ガス浄化用触媒によって達成される。また、上記目的は、無機酸化物担体上に白金粒子を担持し、銅粒子を還元析出させ、次いで、金粒子を還元析出させることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法によって達成される。

【0007】即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、無機酸化物担体上に白金粒子、銅粒子、及び金粒子が担持され、白金粒子上の銅粒子と金粒子が隣接して存在する触媒である。金粒子は高温下で移動しやすい性質を有する一方で、銅粒子は高温下でも移動しにくい性質を有するため、金粒子に隣接して銅粒子が存在することにより、金粒子の移動が抑制されるものと考えられる。その結果、白金粒子上の金粒子の積相状態が維持され、触媒作用を有する金属表面が最適な電子状態を呈することから、高温下での NO_x 浄化性能の低下が抑制されるものと考えられる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の触媒担体を構成する無機酸化物は、限定されるものではないが、アルミナ、シリカ、ジルコニア、シリカーアルミナ、ゼオライト、セリア、又はこれらの混合物からなるものが挙げられる。

【0009】このような無機酸化物上に白金粒子を担持するには、担体上に白金粒子を担持させることができる任意の方法から選択された、例えば、沈殿法、吸着法、イオン交換法、還元析出法等によって行うことができる。

【0010】銅粒子は、金属粒子上に銅粒子を堆積させることができる任意の方法から選択された、例えば、沈殿法、吸着法、イオン交換法、還元析出法等によって担持することができる。好ましい態様において、銅粒子は、白金粒子を担持した後に還元析出法、即ち、溶液中で銅イオンを生成する銅塩の溶液に還元剤を添加し、銅イオンを還元することによって不溶性にし、銅金属を析出させる方法によって行う。かかる還元析出法においては、白金粒子の上に、それより小さい粒径の銅粒子を析出させることが比較的容易である。

【0011】具体的には、例えば、銅塩として、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{HOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 等を用い、還元剤として、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム等を用い、上記の白金粒子を担持した無機酸化物担体を浸した水に、これらの銅塩及び還元剤を添加し、好ましくは、穏やかな攪拌下に置くことによって銅粒子を析出させる。

【0012】金粒子もまた、金属粒子上に金粒子を堆積させることができる任意の方法から選択された、例え

ば、沈殿法、吸着法、イオン交換法、還元析出法等によって担持することができる。

【0013】好ましい態様において、金粒子は、銅粒子を還元析出させた後に還元析出法によって担持する。先に還元析出させた銅粒子は、白金粒子よりも小さい粒径を有することができる。次いで還元析出される金粒子は、曲率半径の小さい箇所に堆積しやすい性向があるため、かかる方法によれば、金粒子は銅粒子の上、即ち、銅粒子に隣接して析出することができる。

【0014】具体的には、例えば、金塩として、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 AuCl_3 、 AuCN 、 AuOH 等を用い、還元剤として、チオ硫酸ナトリウム等を用い、上記の白金粒子と銅粒子を担持した無機酸化物担体を浸した水に、これらの金塩及び還元剤を添加し、好ましくは、穏やかな攪拌下に置くことによって金粒子を析出させる。

【0015】好ましい態様において、上記のようにして担持された銅粒子と金粒子の量の割合として銅/金のモル比が0.3~3.3であり、より好ましくは0.5~2であり、さらに好ましくは0.8~1.25である。この量の割合の調節は、還元析出法においては、銅塩と金塩の仕込量を調節することで行うことができる。

【0016】このようにして得られた担体上に金属粒子を備えた触媒は、一般的なモノリス型触媒として使用する場合、モノリス基材上にその触媒を堆積させることで、実際の触媒として使用することができる。

【0017】なお、本発明でいう、白金粒子の上で銅粒子と金粒子が「隣接」して存在することは、例えば、分析透過型電子顕微鏡(TEM)によって確認することができる。最新の高性能TEMを用いると、電子線ビームを小さくは1nmの直径(数個の金属元素の大きさに相当)まで細く絞って試料に照射することができる。そして、その照射された部位から放射される元素に固有なX線を半導体検出器(EDX)によって分光分析することで、その照射部位に存在する元素を同定することができる。

【0018】したがって、白金粒子の上に存在する1つの銅粒子のいずれかの箇所に、直径1nmの電子線ビームを照射したとき、白金元素、銅元素、及び金元素が同時に同定されれば、白金粒子上で銅粒子と金粒子が少なくとも1nm以内の距離に共存することが分かる。

【0019】本発明でいう「隣接」とは、かかる白金粒子上で銅粒子と金粒子が共存する状態の検出割合が、銅粒子の個数を基準に少なくとも50%、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上であるこという。このような方法によって「隣接」することが確認されたとき、あくまで模式的に示すものであるが、図1の(a)又は(b)のいずれかの状態、即ち、白金粒子上の金粒子は、銅粒子の上に又は接して存在するものと考えられる。

【0020】

【実施例】実施例1

次のようにしてCuとAuを含む本発明の触媒を調製した。 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ を 6.61×10^{-2} 質量%溶解した水溶液に、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を添加し、3時間攪拌した後、大気中で $120^\circ\text{C} \times 24$ 時間の乾燥を行った。乾燥の後、大気中で $300^\circ\text{C} \times 2$ 時間の熱処理を行い、1.75質量% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を得た。

【0021】この1.75質量% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を3.97質量%分散させた 60°C のイオン交換水に $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7.89質量%)、 Na_2SO_3 (1.23×10^{-1} 質量%)、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$ (4.84×10^{-1} 質量%)を添加し、24時間攪拌しながらCuを還元析出させた。この還元析出後、ろ過、洗浄し、大気中で $120^\circ\text{C} \times 2$ 時間の乾燥を行った。乾燥の後、大気中で $500^\circ\text{C} \times 2$ 時間の熱処理を行い、 Pt/Cu のモル比が $\text{Pt}/\text{Cu}=9/1$ 、PtとCuの合計量が1.81質量%の $(\text{Pt}-\text{Cu})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を得た。

【0022】この1.81質量% $(\text{Pt}-\text{Cu})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を3.80質量%分散させた 60°C のイオン交換水に、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.56×10^{-2} 質量%)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7.51 $\times 10^{-2}$ 質量%)、 Na_2SO_3 (1.91×10^{-1} 質量%)、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$ (7.49×10^{-1} 質量%)を添加し、24時間攪拌しながらAuを還元析出させた。

【0023】この還元析出の後、ろ過、洗浄し、大気中で $120^\circ\text{C} \times 2$ 時間の乾燥を行った。乾燥の後、大気中で $500^\circ\text{C} \times 2$ 時間の熱処理を行い、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持された、 $\text{Pt}/\text{Cu}/\text{Au}$ のモル比が $\text{Pt}/\text{Cu}/\text{Au}=9/1/1$ 、PtとCuとAuの合計量が2.0質量%の $(\text{Pt}-\text{Cu}-\text{Au})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒Aを得た。

【0024】比較例1

次のようにしてCuを含まない比較触媒を調製した。 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ を 9.98×10^{-2} 質量%溶解した水溶液に、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を添加し、3時間攪拌した後、大気中で $120^\circ\text{C} \times 24$ 時間の乾燥を行った。乾燥の後、大気中で $300^\circ\text{C} \times 2$ 時間の加熱を行い、1.80質量% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を得た。

【0025】この1.80質量% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を4.69質量%分散させた 60°C のイオン交換水に $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.04×10^{-2} 質量%)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9.40×10^{-2} 質量%)、 Na_2SO_3 (2.41×10^{-1} 質量%)、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$ (9.45×10^{-1} 質量%)を添加し、24時間攪拌しながらAuを還元析出させた。

【0026】この還元析出の後、ろ過、洗浄し、大気中で $120^\circ\text{C} \times 2$ 時間の乾燥を行った。乾燥の後、大気中

で500℃×2時間の熱処理を行い、 γ -Al₂O₃に担持された、Pt/Auのモル比がPt/Au=9/1、PtとAuの合計量が2.0質量%の(Pt-Au)/Al₂O₃比較触媒Bを得た。

【0027】比較例2

Cu(CH₃COO)₂・H₂Oの代わりにAgNO₃を用いた以外は触媒Aと同様な方法で、Pt/Ag/Auのモル比がPt/Ag/Au=9/1/1、PtとAgとAuの合計量が2.0質量%の(Pt-Ag-Au)/Al₂O₃比較触媒Cを得た。

【0028】—耐久熱処理—

各触媒A～Cに、下記組成のガス雰囲気下で、800℃×5時間の耐久熱処理を施した。

ガス組成：1000ppmCO+670ppmC₃H₆+500ppmNO+6.5%O₂+10%CO₂+10%H₂O（残余：N₂）

ガス空間速度：100000h⁻¹

【0029】—排気ガス浄化性能の評価—

各触媒A～Cについて、上記の耐久熱処理前と耐久熱処理後のNO_x浄化性能を以下の条件で評価した。

ガス組成：1000ppmCO+667ppmC₃H₆+250ppmNO+7.3%O₂+6.7%CO₂+5%H₂O（残余：N₂）

ガス空間速度：150000h⁻¹

100℃から500℃への昇温評価、昇温速度10℃/min

【0030】下記の式によって求めたNO_x浄化率を表1に示した。

浄化率＝〔（入ガス濃度－出ガス濃度）÷入ガス濃度〕×100

【0031】

【表1】

	No	触媒	触 媒 組 成		NO _x 浄化率 [%]	
			中間相	Pt/中間相/Auモル比	耐久熱処理前	耐久熱処理後
実施例	1	A	Cu	9/1/1	68.6	52.1
比較例	1	B	なし	9/-/1	56.7	40.8
	2	C	Ag	9/1/1	48.4	11.2

【0032】表1の結果より、本発明のCuを添加した触媒Aと、Cuを添加していない比較例の触媒Bを対比すると、Cuを添加することで、耐久熱処理後のNO_x浄化率が顕著に向上することが分かる。また、Cuを添加することで、耐久熱処理前（初期性能）のNO_x浄化率も向上することも分かる。これは、Cuを添加することで白金粒子と金粒子の積相構造が維持されたためであり、また、触媒構造が最適化されたためと考えられる。また、本発明の触媒Aと、比較例の触媒Cを対比して、Agの添加では性能向上効果が得られず、むしろ性能低下が生じることが分かる。

【0033】—TEM観察—

本発明の耐久熱処理前の触媒Aは、TEMとEDXによって次のように観察・分析された。白金粒子上を直径1nmの電子線ビームで照射しながら、走査したところ、

任意の領域において白金元素、銅元素、及び金元素が同時にEDXによって検出された。

【0034】この操作を触媒Aの別な白金粒子についても繰り返したところ、白金元素、銅元素、及び金元素が同時に検出された。また、耐久熱処理後の触媒AについてもTEM観察したが、耐久熱処理前とで有意な変化は見られなかった。

【0035】

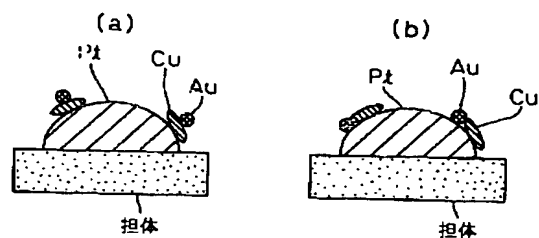
【発明の効果】リーン条件下で高いNO_x浄化性能を有し、耐久性能にも優れる排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排気ガス浄化用触媒のモデル図である。

【図1】

図 1



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB03
BA03X BA30X BA30Y BA34X
BA34Y BA35X BA35Y BD05
4G069 AA03 AA08 BA01B BB02A
BC31A BC31B BC31C BC33A
BC33B BC33C BC75A BC75B
BC75C BE08B BE08C CA03
CA13 DA06 FB19 FB20 FB30
FB45 FC02

THIS PAGE BLANK (USPTO)